

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(12)Publication number : 48-035325

(44)Date of publication of patent : 27.10.1973

(51)Int.Cl. C10m 1/20
C10m 3/14

(21)Application number : 43-43981 (71)Applicant : Shell International Research
Maatschappij NV

(22)Date of filing : 26.06.1968 (72)Inventor : Aalto STRANG
Johannes Hubertus Antonius
WIERINGA

(54) LUBRICANT COMPOSITION

(57)Abstract:

OBJECT: To provide a lubricant composition which exhibits excellent dispersibility in high-temperature by improving salts of multivalent metals and alkyl salicylic acid.

COMPOSITION: The present invention is a novel lubricant composition containing at least one salts including: one or more lubricant; multivalent metals; and an alkyl salicylic acid having at least one C₁₂- alkyl group, 70 mol % or more of which are located in para-position of benzene nucleus to the hydroxyl group.

⑤1 Int. Cl.

C 10 m 1/20
C 10 m 3/14

⑤2 日本分類

18 E 21
19 E 11
54 B 101

①9 日本国特許庁

①①特許出願公告

昭48-35325

特 許 公 報

④4公告 昭和48年(1973)10月27日

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑤4潤滑剤組成物

②1特 願 昭43-43981

②2出 願 昭43(1968)6月26日

優先権主張 ③21967年6月28日③3イギリ 5
ス国③429775/67

⑦2発 明 者 アールト・シュトラング
オランダ国アムステルダム・パー
トウイスウエヒ3

同 ヨハネス・フーベルタス・アント 10
ニウス・ヘーイング
同所

⑦1出 願 人 シエル・インターナシヨネイル・
リサーチ・マーチャツビー・エヌ・
ウィ
オランダ国ハーグ・カレル・ウア
ン・ピラントラン 30

⑦4代 理 人 弁理士 川原田幸 外1名

発明の詳細な説明

本発明は1種またはそれ以上の潤滑剤と1種またはそれ以上の多価金属とアルキルサリチル酸との塩を含有する新規な潤滑剤組成物に関するものである。

潤滑剤添加剤として多価金属とアルキルサリチル酸との塩を使用することは知られている。この塩は、それが潤滑剤中に少量使用されると、エンジン気筒の内側、特にジーゼルエンジン気筒の内側を清浄に保ち、ピストン表面とピストングループ(みぞ)の中の炭素質生成物の堆積を防ぐので、30
ピストンリングの付着を防止するという性質を特

つている。
ジーゼルエンジンの分野における近年の発達によつて、特にピストンリングみぞの部分の温度上昇を導くという、より大きな熱負荷をもたらす傾向がある。これらの今日のエンジンの要求を満たす潤滑剤を製造する可能性の一つは、高温にお

るその分散性に関する上記の多価金属とアルキルサリチル酸との塩の改良を含んでいる。

高温における改良された分散性を有する潤滑剤組成物は、アルキルサリチル酸が次の2つの要求を満足する場合に、多価金属とこのアルキルサリチル酸との塩1種またはそれ以上を潤滑剤またはその混合物に混合させることによつて製造されることが、ここに発見された。

1 アルキルサリチル酸は12個よりも多い炭素原子を有する少くとも1個のアルキル基を含む。

2 アルキルサリチル酸の70モル%以上は水酸基に関してパラの位置においてベンゼン核に付いているアルキル基を含む酸でなければならない。

従来、文献中に潤滑剤として提案されてきた多

15 価金属と炭素原子12個よりも多いアルキル基を含むアルキルサリチル酸との塩は、述べられている製造方法から推定する限りは、この塩のすべては、1個のアルキル基が水酸基に対してベンゼン核のパラ位置に付いている酸を精々約50モル%、
20 多くの場合30モル%よりもかなり少なく含むアルキルサリチル酸の混合物から誘導されたものである。

従つて、本発明は、1種またはそれ以上の潤滑剤と多価金属と12個以上の炭素原子を有する少くとも1個のアルキル基を含み、その70モル%以上が水酸基に対してベンゼン核のパラ位置に付いているアルキル基を含むアルキルサリチル酸との塩1種またはそれ以上とを含有する新規な潤滑剤組成物に関するものである。

エンジン内部における熱焼プロセス中に、エンジン燃料の中に存在する硫黄化合物は三酸化硫黄を形成し、就中、それは燃焼ガス中に存在する水によつて硫酸に転化する。就中、この硫酸はエンジンの金属部分の腐食をひき起し、更に潤滑剤に添加された塩をこれに相当する酸に転化することが可能で、この酸も同様に腐食作用を持つている。燃焼プロセス中にエンジンの中で生成した酸性化

3

合物を中和するために、潤滑油中に中和剤を存在させるのが望ましい。この要望は前記の多価金属とアルキルサリチル酸との塩を塩基性塩の形で使用することによつて満足されることがわかつた。この明細書の詳細な説明と特許請求の範囲で使用されている“多価金属とアルキルサリチル酸との塩基性塩”という用語は、多価金属の他に、多価金属のグラム当量数がアルキルサリチル酸のグラム当量数よりも大きい1種またはそれ以上のアルキルサリチル酸の酸ラジカルも含む多価金属化合物または多価金属化合物の混合物であると理解されなければならない。このような多価金属塩の塩基度は式 $(\frac{M}{Z} - 1) \times 100\%$ で表わすことができ、ここで例えば塩基性塩100グラムについてMは多価金属の当量数を示し、Zはアルキルサリチル酸の当量数を示す。約100%までの多価金属塩の塩基度が一般に本適用に対して充分である。約25%までの塩基度、例えば50ないし200%の塩基度が屢々充分である。

本発明に従つた潤滑剤組成物の製造に適したアルキルサリチル酸の多価金属塩のうちで、2価金属の塩が特に有用である。アルカリ土類金属の塩、特にカルシウム塩が選ばれる。

既に述べたように、改良された高温性能を有する潤滑剤組成物の製造に適した金属塩は12個よりも多い炭素原子を有するアルキル基を少なくとも1個含有するアルキルサリチル酸から誘導されていなければならない。アルキルサリチル酸は14ないし16個の炭素原子を有する少なくとも1個のアルキル基を含有するものから選ばれるのが好ましい。水酸基に対してベンゼン核のpara位置に付いているアルキル基を含む酸のモルパーセントについて、特別な関心がモルパーセントが70以上であるアルキルサリチル酸の塩に向けられることが更に注目される。

前記の要求を満たす多価金属とアルキルサリチル酸との塩は種々の方法で製造することができる。非常によい製品を導く4通りの製造法を以下に述べる。しかしながら、この列举は決して限界のものではない。なぜならば、異なつた方法で製造された多価金属とアルキルサリチル酸との塩も、前記の特定した構造上の要求を満足させるならば、関係した潤滑剤組成物の製造に適しているからで

4

ある。

望ましい塩は、例えばフェノール、オルソーアルキルフエノール、またはパラアルキルフエノールから出発して、アルキレーション、カルボキシレーションおよび塩生成によつて製造される。アルキレーション材料は分子中に12個よりも多い炭素原子を有するオレフィンまたはオレフィン混合物を選ぶのが好ましい。酸活性化粘度はフェノール、オルソーおよびパラアルキルフエノールのアルキレーションによつて非常に適した触媒であることがわかつた。使用される触媒の量は、一般にアルキレーション剤とアルキル化されるフェノールとの重量の和に対して1-10重量%、特に3-7重量%である。アルキレーションは100ないし250℃、特に125ないし255℃の温度において遂行される。

オレフィンによるアルキレーションによつてフェノールから塩の製造が開始される場合には、フェノール1モルにつき2ないし4モルのオレフィン、特に2.5ないし3.0モルのオレフィンを使用するのが好ましい。オルソーまたはパラアルキルフエノールからオレフィンによるアルキレーションによつて塩の製造が開始される場合には、オルソーまたはパラアルキルフエノール1モルにつき0.5ないし1.0モルのオレフィン、特に0.7ないし0.8モルのオレフィンを使用するのが好ましい。塩を合成する出発材料として、それぞれオルソーまたはパラアルキルフエノールルートを経て、オルソーまたはパラクレゾールを選ぶことによつて優れた結果が得られる。

フェノールまたはオルソーまたはパラアルキルフエノールルートを経て製造されたアルキルフエノールは文献からこの転化に対して知られている技術によつて相当するアルキルサリチル酸に転化される。魅力的な方法は、例えば次の通りである。アルキルフエノールをアルコール性苛性溶液の助けによつて対応するアルキルフエネートに転化し、アルキルフエネートを約140℃、10ないし30気圧においてCO₂で処理する。このようにして得られたアルキルサリチレートから、例えば80%硫酸の助けによつてアルキルサリチル酸を遊離させる。

中性および塩基性の多価金属塩も同様に文献に記載されたこの転化方法によつてアルキルサリチ

5

ル酸から製造される。中性カルシウム塩を製造するために、アルキルサリチル酸は、例えば対応するナトリウム塩に転化され、これは当量の CaCl_2 と対応させられる。

比較的低い塩基度、例えば50%の塩基度を有する塩基性カルシウム塩を製造するためには、アルキルサリチル酸を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の形態で2当量のカルシウムで処理する。高い塩基度、例えば200%の塩基度を有する塩基性カルシウム塩を製造するためには、 CO_2 1.6当量を導入しながらアルキルサリチル酸を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の形態で4当量のカルシウムで処理する。

希望する塩をサリチル酸から出発し、アルキレーションと塩生成によつて製造することもできる。この方法で製造される場合には、アルキレーション剤は再び分子中に12個よりも多い炭素原子を有するオレフィンまたはオレフィン混合物から選ばれるのが好ましい。 BF_3 はサリチル酸のアルキレーションに対する非常に適した触媒であることが判明した。使用される触媒の量は一般にサリチル酸のモル当り1-2モルである。アルキレーションは60ないし150℃、特に100ないし140℃の温度で遂行される。

オレフィンによるアルキレーションによつてサリチル酸から塩の製造を出発する場合には、サリチル酸1モルに付き1.5ないし4.0モルのオレフィン、特に2.0ないし3.0モルのオレフィンを使用するのが好ましい。

中性および塩基性多価金属塩は、丁度フェノールとオルソ-アルキルフェノールルートを経て製造されるアルキルサリチル酸の場合のように、文献に記載されているこの転化方法によつて、これらのアルキルサリチル酸から製造することができる。

本発明による潤滑剤組成物の製造に適用できる潤滑剤は種々の粘度を有する鉱物性潤滑油でもまた合成潤滑油あるいは脂肪油を含有する潤滑油でもよい。本潤滑剤添加剤は潤滑剤グリースに混合することもできる。本発明は特に鉱物性潤滑油またはその混合物の品質改良に関心がある。多価金属とアルキルサリチル酸との塩は潤滑剤それ自身に添加してもよく、或いは、例えば塩を少量の油と攪拌して得られたコンセントレートの形態で添加してもよい。潤滑剤に関連した金属塩の濃度は

6

広い範囲に互つて変化できる。一般に、潤滑剤が多価金属とアルキルサリチル酸の塩の形態で多価金属を0.01ないし5重量%、特に0.1ないし1.0重量%含む場合に望ましい分散性が達成される。多価金属とアルキルサリチル酸との塩の他に、本発明による潤滑剤組成物は、酸化防止剤、発泡防止剤、腐食防止剤、粘度および/または粘度指数改良剤、潤滑作用改良剤および潤滑剤の添加物として一般に使用されているその他の物質のような他の添加剤も含んでいてよい。

本発明は以下の実施例によつてここに明瞭となる。

次の化合物を製造した

1. 3-セチル-5-メチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 0%
2. 3-セチル-5-メチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 26%
3. 3-セチル-5-メチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 37%
4. 3-セチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 40%
5. 5-セチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 0%
6. 3・5-ジセチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 28%
7. 3・5-ジセチル-4-ヒドロキシ安息香酸のカルシウム塩
塩基度 25%
8. 3-セチルサリチル酸18モル%、5-セチルサリチル酸46モル%および3・5-ジセチルサリチル酸36モル%からなるモノおよびジセチルサリチル酸の混合物のカルシウム塩
塩基度 54%
9. 3-ドデシル-5-メチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 44%
10. 3-ドコシル-5-メチルサリチル酸のカルシウム塩
塩基度 35%
11. 3・5-ジオクチルサリチル酸のカルシウム

7

8

塩

塩基度 37%

これら11種の化合物のエンジン適性を次の方法により試験した。普通の潤滑油の中に化合物をカルシウム濃度が0.15重量%となるように配合した組成物試料を用いてキャタピラー（Caterpillar）短期高温試験を行なった。この試験は“Engine Lubricants Test Manual”、キャタピラートラクターカンパニー研究部門編（イリノイ州）、（1965年8月）p13Bに詳しく記載されている「キャタピラー1-G試験」を試験時間を480時間から48時間に短縮して行なったものである。試験時間をこのように短縮する代りに試験条件は下記のように厳しくした。

- (a) 硫黄含量0.4重量%の燃料の代わりに硫黄含量1重量%の燃料を用いる。
 (b) 負荷を42 h p から45 h p に増す。
 (c) クラウンの下のパistonを十分に油冷しない。
 そのため頂部の環状溝温度は240℃（上記の標準試験では）が270℃となる。

エンジン-----エチレングリコールで冷却された孔径 $5\frac{1}{8}$ インチ、ストローク $6\frac{1}{2}$ インチのキャタピラー単気筒4ストロークディーゼルエンジン

速度-----1800 r.p.m.

負荷-----45 h p

※冷却液温度-----85℃

油温-----95℃

吸込み空気温度-----45℃

吸込空気圧力-----1340 mmHg 絶対

5 試験した潤滑油の量-----5000 g

燃 料-----約1重量%の硫黄を含有する軽油

試験期間-----48時間

この試験においてピストンの汚染度を測定した。比較のため、アルキルサリチル酸カルシウムの形態で同じく0.15重量%のカルシウムを含む同じ潤滑油から潤滑油組成物を製造した。しかしながら、このアルキルサリチル酸カルシウムは水酸基に対してベンゼン核のパラの位置に付いているアルキル基を持つ酸約50モル%からなる、工業的規模で製造された C_{14} — C_{18} アルキルサリチル酸の混合物から誘導された。このアルキルサリチル酸カルシウムは50%の塩基度を持っていた。上記の11種の潤滑油組成物の各エンジン試験と並行して対照油のエンジン試験が遂行された。これらのエンジン試験の結果を第I表に集めた。潤滑油組成物4、7、9および11は本発明の範囲に入らないものである。他の組成物は本発明による組成物である。エンジン試験における評価成績の数値の差が0.3またはそれ以上であるときにのみ実上の意味があると思われた。

第 I 表

ピストン汚染度（10＝清浄）

潤滑油組成物番号	組成物1-11のピストン汚染度	対照油のピストン汚染度	対照油に対する改良
1	8.1	7.2	+ 0.9
2	8.2	7.2	+ 1.0
3	8.1	7.4	+ 0.7
4	7.5	7.3	+ 0.2
5	8.0	7.2	+ 0.8
6	7.9	7.0	+ 0.9
7	6.3	7.3	- 1.0
8	8.0	7.0	+ 1.0
9	7.3	7.8	- 0.5
10	8.0	7.2	+ 0.8
11	6.7	7.3	- 0.6

9

次いでサリチル酸、オルソークレゾール、パラクレゾールフェノールから出発した多くのアルキルサリチル酸のカルシウム塩を製造した。塩の製造と組成を主に下に略述する。

(1) サリチル酸からの出発

触媒として BF_3 を使用し、(サリチル酸1モルに付 BF_3 1.5モル) 120℃でサリチル酸を C_{14} — C_{18} オレフィンの混合物(モル比1:2.5)でアルキル化した。この処理で1モルのサリチル酸が次の組成を有する0.73モルのアルキルサリチル酸を生成した。

3—(C_{14} — C_{18})
アルキルサリチル酸 18モル%

5—(C_{14} — C_{18})
アルキルサリチル酸 46モル% } 82モル%
3・5—ジ(C_{14} — C_{18})
アルキルサリチル酸 36モル% } がビラ
置換

得られたアルキルサリチル酸をそれぞれ塩基度が50%および200%であるカルシウム塩に転化した。

(2) バラーまたはオルソークレゾールからの出発

触媒として酸粘土5重量%を使用してバラーまたはオルソークレゾールを200—220℃において C_{14} — C_{18} オレフィンの混合物(モル比1.3:1)でアルキル化した。このようにして得られたアルキルフェノールをフェネーション、カルボキシレーションおよび加水分解によつて対応するアルキルサリチル酸に転化した。この処理で1モルのバラーまたはオルソークレゾールが、實際上それぞれ100モル%の3—(C_{14} — C_{18})アルキル—5—メチルサリチル酸または3—メチル—5—(C_{14} — C_{18})アルキルサリチル酸からなる0.65モルのアルキルサリチル酸を生成した。バラークレゾールから得られたアルキルサリチル酸を塩基度が200%のカルシウム塩に転化し、オルソークレゾールから得られたアルキルサリチル酸をそれぞれ塩基度が50%および200%であるカルシウム塩に転化した。

(3) フェノールからの出発

触媒として5重量%の酸性粘度を使用してフェノールをセタンで(フェノール対セタンのモル比1:2.5) 150℃においてアルキル化した。このようにして得られたアルキルフェノール

10

ールをフェネーション、カルボキシレーションおよび加水分解によつて対応するアルキルサリチル酸に転化した。この処理で1モルのフェノールが次の組成を有するアルキルサリチル酸0.6モルを生成した。

3—セチルサリチル酸 12モル%
5—セチルサリチル酸 12モル% } 88モル%
3・5—ジセチルサリチル酸 76モル% } がビラ
置換

得られたアルキルサリチル酸を塩基度が200%であるカルシウム塩に転化した。

(3) フェノールからの出発

触媒として5重量%の酸性粘度を用いて200℃にてフェノールを C_{15} — C_{18} オレフィン混合物(フェノール対オレフィンのモル比1:2.5)でアルキル化した。このようにして得たアルキルフェノールをフェネーション、カルボキシレーションおよび加水分解によつて対応するアルキルサリチル酸に変えた。このようにして1モルのフェノールから次の組成を有する0.50モルのアルキルサリチル酸が生じた:

3—(C_{15} — C_{18})
アルキルサリチル酸 36モル%
5—(C_{15} — C_{18})
アルキルサリチル酸 16モル% } バラ置換化
3・5—ジ(C_{15} — C_{18})
アルキルサリチル酸 48モル% } 合物64モ
ル%

得られたアルキルサリチル酸を200%の塩基度を有するカルシウム塩に転化した。

これらの7種の化合物のエンジン適性は、前記のキャタピラー短期高温試験で用いたものと同じ潤滑油にカルシウムの濃度が0.15重量%となるように配合した組成物試料を用いてキャタピラー短期高温試験を行なつた(潤滑剤組成物12—18)比較のために、アルキルサリチル酸カルシウムの形態で0.15重量%のカルシウムを含む同じ潤滑油から2種の潤滑油組成物を製造された。その一方の潤滑油組成物は、塩基度が50%であるカルシウム塩を含む第12頁16行~第13頁3行に記載のすでに使用された対照油(対照油1)であり、他の一方の潤滑油組成物(対照油2)は200%の塩基度を有するカルシウム塩であつたが、これも対照油1のカルシウム塩と同じアルキルサリチル酸から誘導されたものであつた。上記

7種の潤滑油組成物の各エンジン試験と並行して、※ジン試験の結果を第Ⅱ表に集めた。
対照油のエンジン試験を遂行した。これらのエン※

第 Ⅱ 表
ピストン汚染度 (10 = 清浄)

潤滑油 組成物 番号	アルキルサリチル酸 カルシウムを製造し た出発物質	カルシウム 塩の塩基 度 %	組成分12 -18のピス トン汚染度	対照油 番号	対照油の ピストン 汚染度	対照油に 対する改 良
12	サリチル酸	50%	8.8	1	7.4	+0.9
13	サリチル酸	200%	7.6	2	7.0	+0.6
14	バラークレゾール	200%	7.0	2	6.3	+0.7
15	オルソークレゾール	50%	7.9	1	7.5	+0.4
16	オルソークレゾール	200%	7.6	2	7.2	+0.4
17	フェノール	200%	7.8	2	6.9	+0.4
18	フェノール	200%	7.2	2	7.0	+0.2

⑦特許請求の範囲

するものであることを特徴とする上記組成物。

1 1種またはそれ以上の潤滑剤、および12個
よりも多い炭素原子を有するアルキル基を少なく

とも1個含むアルキルサリチル酸と多価金属との 20

塩よりなる潤滑剤組成物において、該アルキルサ
リチル酸の70モル%以上がベンゼン核の水酸基
に対してバラの位置に付いているアルキル基を有

⑧引用文献

特 公 昭26-36

特 公 昭32-4112

特 公 昭34-9476